

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. H01L 21/31	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특1998-019144 1998년06월05일
(21) 출원번호	특1997-042545	
(22) 출원일자	1997년08월29일	
(30) 우선권주장	96-228112 1996년08월29일 일본(JP) 97-023522 1997년02월06일 일본(JP)	
(71) 출원인	마쯔시다 덴키 산교 가부시카가이샤, 모리시다 요이치 일본 일본국 오사카후 가도마시 오아자가도마 1006반지	
(72) 발명자	스가하라 가쿠 일본 일본국 나라켄 나라시 스자쿠 5-1-1-68-101 아오이 노부오 일본 일본국 효고켄 니시노미야시 다이샤쵸 1-41-403 아라이 고지 일본 일본국 오사카후 가타노시 요켄자카 5-4-302 사와다 가즈유키 일본 일본국 오사카후 히라카타시 나스즈쿠리히기시마치 39-23	
(74) 대리인	김영철	
(77) 심사청구	없음	
(54) 출원명	층간 절연막의 형성방법(Method of Forming Interlayer Insulation Film)	

요약

유기 SOG 막으로 이루어진 층간 절연막의 제막성, 가격성 및 가공성을 향상시킨다.

일반식: $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합 반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 유기 함유 실리콘 산화막으로 된 층간 절연막을 형성한다. R^1 이 페닐기인 유기 실리콘 화합물로서는, 페닐트리메톡시실란 또는 디페닐디메톡시실란을 들 수 있고, R^1 이 비닐기인 유기 실리콘 화합물로서는, 비닐트리메톡시실란 또는 디비닐디메톡시실란을 들 수 있다.

대표도

도2

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 각 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법에 이용하는 플라즈마 CVD 장치의 개략도

도 2의 (a)~(d)는 본 발명의 각 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법이 적용되는 제 1 반도체 장치의 제조방법의 각 공정을 도시한 단면도

도 3의 (a)~(d)는 본 발명의 각 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법이 적용되는 제 2 반도체 장치의 제조방법의 각 공정을 도시한 단면도

도 4는 본 발명의 제 1 실시예에 의한 층간 절연막 및 종래의 유기 SOG 막에 대하여, 푸리에 변환 적외 분광 분석을 하였을 때의 분석결과를 도시한 도면

도 5는 본 발명의 제 1 실시예에 의한 층간 절연막에 대하여 열처리를 실시하지 않은 경우, 450℃의 열처리를 실시한 경우 및 500℃의 열처리를 실시한 경우의 푸리에 변환 적외 분광 분석의 분석결과를 도시한 도면

도 6의 (a)~(d)는 종래의 층간 절연막의 형성방법의 각 공정을 도시한 단면도

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

11 : 반응실 12, 100, 200 : 반도체 기판

13 : 시료대 14 : 전환 스위치

15 : 제 1 고주파 전원 16 : 샤워 헤드

BEST AVAILABLE COPY

17 : 제 2 고주파 전원21 : 제 1 가스 공급라인
 22 : 제 2 가스 공급라인23 : 제 3 가스 공급라인
 24 : 제 1 가스 저장용기25 : 제 2 가스 저장용기
 26 : 진공펌프101 : 제 1 금속배선
 102 : 층간 절연막103, 209 : 콘택트
 104 : 제 2 금속배선201 : 제 1 층의 질화 실리콘막
 202 : 제 1 층의 층간 절연막203 : 제 2 층의 질화 실리콘막
 204 : 제 2 층의 층간 절연막205 : 배선패턴 형성용 개구부
 206 : 콘택트 형성용 개구부207 : 금속막
 208 : 금속배선

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 장치에 있어서의 층간 절연막의 형성방법에 관한 것이다.

반도체 장치에 있어서의 층간 절연막으로서는, 실리콘 산화막, 유기 SOG (Spin On Glass)로 이루어진 유기성분을 함유하는 실리콘 산화막 및 유기 고분자막이 알려져 있다.

그런데 반도체 장치의 층간 절연막에는 배선용량을 저감할 수 있는 낮은 비유전율과, 반도체 프로세스에 견디는 높은 내열성이 요구된다.

반도체 기판 위에 형성되는 LSI의 미세화의 진전에 의해, 금속배선들 사이의 기생 용량인 배선용량의 증가가 현저해지고, 이에 따라 배선 지연에 의한 LSI 성능의 열화가 중대한 문제로 되고 있다. 배선용량은 금속배선들 사이의 스페이스의 크기와, 상기 스페이스에 존재하는 층간 절연막의 비유전율에 의하여 결정된다. 따라서, 배선용량의 저감을 위해서는 층간 절연막의 비유전율을 저감하는 것이 중요하다.

또한, 층간 절연막의 내열성이 낮은 경우에는 반도체 프로세스에 있어서, 예를 들면 400℃ 정도의 열처리를 하면 층간 절연막이 연화되어 배선 구조가 유동화하기 때문에 배선의 단선이나 쇼트라는 치명적인 고장을 일으키게 된다. 따라서, 층간 절연막으로서는 400℃ 정도의 열처리에 견디는 내열성이 요구된다.

그런데, 실리콘 산화막으로 된 층간 절연막은 비유전율이 높다는 문제가 있기 때문에 산화 실리콘에 불소가 첨가되어 이루어진 불소첨가 실리콘 산화막이 제안되고 있다. 그러나, 불소첨가 실리콘 산화막은 산화막을 구성하는 실리콘 원자에 분극율이 작은 불소원자를 결합시킴으로써 저유전율화를 도모하고 있으나, 불소 첨가량의 증가에 따라 흡습성이 증가하므로 비유전율로서는 3.5 정도가 한도이다. 따라서, 고도로 미세화된 LSI에 있어서의 층간 절연막으로서는 불소첨가 실리콘 산화막 등의 실리콘 산화막은 채용하기 어렵다.

그래서 고도로 미세화된 LSI에 있어서의 층간 절연막으로서는 낮은 비유전율을 갖는 유기 SOG 막 또는 유기 고분자막의 채용이 고려된다.

유기 SOG 막은 메탈기나 페닐기 등의 유기성분을 갖는 실리카 또는 실록산을 함유하는 용액이 열경화함으로써 형성되고, 열경화 후에도 막중에 유기성분이 잔존하기 때문에 3.0 정도의 낮은 비유전율이 얻어진다.

이하, 제 1의 종래예로서, 유기 SOG 막으로 된 층간 절연막의 형성방법에 대하여 도 6의 (a)~(d)를 참조하여 설명하기로 한다.

우선, 도 6의 (a)에 도시된 바와 같이 반도체 기판(1)의 위에 제 1 층의 금속배선(2)을 형성한 후, 예를 들면 테트라에톡시실란과 산소의 혼합가스를 원료로 하는 플라즈마 CVD 법에 의해, 제 1 층의 금속배선(2)을 포함하는 반도체 기판(1)의 위에 전면에 걸쳐 제 1 실리콘 산화막(3)을 형성한다. 그 후, 제 1 실리콘 산화막(3) 위에 유기 SOG 액(藥液)을 회전도포한 후, 열경화시켜 유기 SOG 막(4)을 형성한다.

다음에, 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이 유기 SOG 막(4)에 대하여 전면 에치백을 실시하여 제 1 금속배선(2) 위에 형성되어 있는 유기 SOG 막(4)을 제거한다.

다음에, 도 6의 (c)에 도시된 바와 같이, 예를 들면 테트라에톡시실란과 산소의 혼합가스를 원료로 하는 플라즈마 CVD 법에 의해 잔존하는 유기 SOG 막(4)을 포함하는 제 1 실리콘 산화막(3) 위에 전면에 걸쳐 제 2 실리콘 산화막(5)을 형성한다.

다음에, 도 6의 (d)에 도시된 바와 같이 제 2 실리콘 산화막(5) 및 제 1 실리콘 산화막(3)에 대하여 레지스트 패턴을 마스크로 하여 콘택트 홀을 형성한 후, 레지스트 패턴을 산소 플라즈마에 의해 제거한다. 그 후, 콘택트 홀에 금속재료를 매립하여 콘택트(6)를 형성한 후, 제 2 실리콘 산화막(5) 위에 제 2 층의 금속배선(7)을 형성하면 제 1 층의 금속배선(2)과 제 2 층의 금속배선(7) 사이에 제 1 실리콘 산화막(3), 유기 SOG 막(4) 및 제 2 실리콘 산화막(5)으로 된 층간 절연막이 형성된다.

이하, 제 2의 종래예로서, 유기 고분자막인 불소화 비정질 탄소막(amorphous carbon film)으로 된 층간 절연막의 형성방법에 대하여 설명하기로 한다. 불소화 비정질 탄소막은, 예를 들면, 기술문헌인 「Extended Abstracts of the 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials, Osaka, 1995, pp177-179」에 나타나 있는 바와 같이 CH₄ 등의 탄화수소계 성분과, CF₄ 등의 불소 함유 성분의 혼합물을 원료로 하는 플라즈마 CVD 법에 의하여 형성된다.

즉, 평행 평판형의 플라즈마 CVD 장치의 반응실 내에 원료가스를 도입한 후, 반응실 내를 수백 mTorr의 압력으로 유지하는 동시에, 반응실 내의 평행 평판전극에 13.56MHz에서 100~300W 정도의 고주파 전력을 인가하면 원료 가스가 부분적으로 분해하여 모노머, 이온 및 라디칼이 생성된다. 그 후, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 플라즈마 중합 반응하여 반도체 기판상에 플라즈마 중합막인 붕소화 비정질 탄소막이 퇴적된다. 이렇게 하여 형성된 붕소화 비정질 탄소막의 퇴적 직후에 있어서의 비유전율은 2.0~2.5의 낮은 값을 나타낸다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그런데, 상술한 유기 SOG 막은 유기 SOG 막액을 회전도포하는 공정과, 도포된 유기 SOG 막을 열경화시키는 공정을 각각 복수회씩 행하여 형성되기 때문에 유기 SOG 막의 형성에 많은 시간을 필요로 하므로 제막성(剝膜性)이 나쁘다는 문제 및 유기 SOG 막액을 회전도포할 때 상기 막액의 대부분이 쉽게 없어지므로 가격이 비싸진다는 문제가 있다.

한편, 도 6의 (b)에 도시된 바와 같이 유기 SOG 막(4)에 대하여 전면etch백을 실시하지 않고 유기 SOG 막(4) 및 제 1 실리콘 산화막(3)에 레지스트 패턴을 마스크로 하여 콘택트 홈을 형성한 후, 레지스트 패턴을 산소 플라즈마에 의해 제거하고, 그 후, 콘택트 홈에 금속재료를 매립하여 콘택트를 형성하는 경우에는 다음에 설명하는 바와 같은 문제가 생긴다. 즉, 레지스트 패턴을 산소 플라즈마에 의해 제거하는 공정에서, 콘택트 홈의 측벽에 노출한 유기 SOG 막(4)에 포함되는 SiCH_3 가 산소 플라즈마와 반응하여 SiOH 가 생성된다. 이 SiOH 는 콘택트 홈에 금속재료를 매립하는 공정에서 탈수축합하여 H_2O 를 생성한다. 생성된 H_2O 는 콘택트에 있어서의 금속의 산화나 오염을 야기하고, 콘택트에 있어서의 도금 용량의 원인으로 된다.

또 후속하는 붕소화 비정질 탄소막으로 된 유기 고분자막은 비유전율이 매우 작다는 장점을 갖고 있으나, 글래스 전이점이 낮으므로 내열성이 뒤떨어진다는 문제가 있다. 즉, 종래의 붕소화 비정질 탄소막은 300℃ 이상의 온도의 열처리가 실시되면 막두께가 크게 감소하는 동시에 비유전율이 크게 증가한다는 문제가 있다. 예를 들면, CH_4 및 CF_4 를 원료로 하여 형성되고, 퇴적 직후의 비유전율이 2.2인 붕소화 비정질 탄소막에 대하여 300℃의 온도하에서 1시간의 열처리를 실시한 경우에는 막두께가 약 35% 감소하여 퇴적 직후의 막두께의 65% 정도로까지 수축하는 동시에, 비유전율도 2.8 정도로까지 증가한다.

또 상기의 각 문제점은 하층의 금속 배선층과 상층의 금속 배선층 사이에 형성되는 층간 절연막에 한정되지 않고, 하나의 금속 배선층을 구성하는 금속배선층 사이에 형성되는 층간 절연막에서도 생긴다.

상기의 문제점을 감안하여 본 발명은 유기 SOG 막으로 이루어지는 층간 절연막의 제막성, 비용성 및 가공성을 향상시키는 것을 제 1의 목적으로 하고, 유기 고분자막으로 된 층간 절연막의 내열성을 향상시키는 것을 제 2의 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 제 1의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 제 1의 층간 절연막의 형성방법은 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임) 또는 일반식: $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합 반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 유기 함유 실리콘 산화막으로 된 층간 절연막을 형성한다.

제 1의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임), 또는 일반식: $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하기 때문에, 종래의 유기 SOG 막에 비하여 층간 절연막중에 포함되는 SiCH_3 의 비율이 크게 저감되고, 상기 층간 절연막을 산소 플라즈마에 노출시켜도 SiOH 는 조금밖에 생성되지 않는다. 또, 제 1의 층간 절연막의 형성방법은 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 유기 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에 유기 SOG의 막액을 도포하는 공정 및 경화하는 공정을 행할 필요가 없다.

제 1의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ 로 나타낸 유기 실리콘 화합물은 페닐트리메톡시실란 또는 디페닐디메톡시실란이고, 일반식: $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ 로 나타낸 유기 실리콘 화합물은 페닐실란 또는 디페닐실란인 것이 바람직하다.

또 제 1의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ 로 나타낸 유기 실리콘 화합물은 비닐트리메톡시실란 또는 디비닐디메톡시실란이고, 일반식: $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ 로 나타낸 유기 실리콘 화합물은, 비닐실란 또는 디비닐실란인 것이 바람직하다.

상기 제 2 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 제 2의 층간 절연막의 형성방법은 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 이상 갖는 불화탄소 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 붕소화 비정질 탄소막으로 된 층간 절연막을 형성한다.

제 2의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 불화탄소 화합물은 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 이상 갖기 때문에 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉽다. 이러한 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진하기 때문에 내열성이 뛰어난 붕소화 비정질 탄소막으로 된다.

제 2의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 불화탄소 화합물은 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지는 것이 바람직하다.

이 경우, 불화탄소 화합물은 헥사플루오로-1, 3-부타디엔인 것이 보다 바람직하다.

상기 제 2 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 제 3의 층간 절연막의 형성방법은 분자 중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖는 불화탄소 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 붕소화 비정질 탄소막으로 된 층간 절연막을 형성한다.

제 3의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 불화탄소 화합물은 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖고 있기 때문에 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면, 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉽다. 이러한 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진하기 때문에 내열성이 뛰어난 붕소화 비정질 탄소막으로 된다.

제 3의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 불화탄소 화합물은 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지는 것이 바람직하다.

이 경우, 불화탄소 화합물은 헥사플루오로-2-부타디엔인 것이 보다 바람직하다.

상기 제 2의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 의한 제 4의 층간 절연막의 형성방법은 분자 중에 다중 고리 구조를 갖는 불화탄소 화합물을 주 성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 불화탄소 비정질 탄소막으로 되는 층간 절연막을 형성한다.

제 4의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 불화탄소 화합물은 분자중에 다중 고리구조를 갖고 있기 때문에 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉽다. 이러한 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진하기 때문에 내열성이 뛰어난 불화탄소 비정질 탄소막으로 된다.

제 4의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 불화탄소 화합물은 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지는 것이 바람직하다.

제 4의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 불화탄소 화합물은 분자중에 속한 다중 고리구조를 갖는 것이 바람직하다.

이 경우, 불화탄소 화합물은 퍼플루오로데카린 또는 퍼플루오로폴로렌인 것이 보다 바람직하다.

본 발명에 의한 제 5의 층간 절연막의 형성방법은, 일반식: $R^1_x Si(OR^2)^{4-x}$

(단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 화합물 또는 실록산 유도체로 된 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된 층간 절연막을 형성한다.

제 5의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에, 결국 층간 절연막은 유기 실리콘 화합물 및 불화탄소 화합물을 포함하게 되므로 비유전율이 매우 낮다. 또, 제 1 층간 절연막의 형성방법과 마찬가지로 유기 SOG 막을 형성하는 경우에 필요하였던 유기 SOG의 약제를 도포하는 공정 및 경화하는 공정을 행할 필요가 없다.

본 발명에 의한 제 6의 층간 절연막의 형성방법은 유기 실리콘 화합물과 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 이상 갖는 불화탄소 화합물¹의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 되는 층간 절연막을 형성한다.

제 6의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에, 결국 유기 실리콘 화합물 및 불화탄소 화합물을 포함하게 되므로 비유전율이 매우 낮다. 또, 제 2 층간 절연막의 형성방법과 마찬가지로 불화탄소 화합물은 분자중에 탄소원자끼리의 2중결합을 2개 이상 갖고 있기 때문에 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉽다. 이러한 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진하기 때문에 내열성이 뛰어난 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된다.

본 발명에 의한 제 7의 층간 절연막의 형성방법은 유기 실리콘 화합물과 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖는 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된 층간 절연막을 형성한다.

제 7의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에, 결국 유기 실리콘 화합물 및 불화탄소 화합물을 포함하게 되므로 비유전율이 매우 낮다. 또, 제 3 층간 절연막의 형성방법과 마찬가지로 불화탄소 화합물은 분자중에 탄소원자 상호의 3중 결합을 갖기 때문에 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉽다. 이러한 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진하기 때문에 내열성이 뛰어난 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된다.

본 발명에 의한 제 8의 층간 절연막의 형성방법은 유기 실리콘 화합물과 다중 고리구조를 갖는 화합물로 된 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주 성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된 층간 절연막을 형성한다.

제 8의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에, 결국 유기 실리콘 화합물 및 불화탄소 화합물을 포함하게 되므로 비유전율이 매우 낮다. 또, 제 4의 층간 절연막의 형성방법과 마찬가지로 불화탄소 화합물은 분자중에 다중 고리구조를 갖고 있기 때문에 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면, 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉽다. 이러한 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진하기 때문에 내열성이 뛰어난 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된다.

제 6~제 8의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 유기 실리콘 화합물은 일반식: $R^1_x Si(OR^2)^{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 화합물 또는 실록산 유도체로 되는 것이 바람직하다.

상술한 목적 및 기타의 목적과 본 발명의 특징 및 이점은 첨부도면과 관련한 다음의 상세한 설명을 통해 보다 분명해질 것이다.

[실시예]

이하, 본 발명의 각 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법에 대하여 설명하였으나, 그 전제로서, 각 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법에 이용되는 CVD 장치에 대하여 도 1을 참조하여 설명하기로 한다.

도 1은 평행 평판형의 플라즈마 CVD 장치의 개략 구성도이다. 도 1에 도시된 바와 같이 내부가 기밀하게 보유되는 반응실(11)의 내부에는 실리콘으로 된 반도체 기판(12)이 수용되는 동시에 하부전극으로 되는 시료대(13)가 설치되고, 상기 시료대(13)는 전원 스위치(14)를 통해 제 1 고주파 전원(15) 또는 접지에 접속된다. 또, 시료대(13)의 내부에는 도시 생략한 히터가 설치되어 있고, 시료대(13)에 올려지는 반도체 기판(12)은 히터에 의하여 소정의 온도로 가열된다. 반응실(11)의 내부에 있어서의 시료대(13)와 대향하는 위치에는 상부 전극으로 되는 샤워 헤드(16)가 설치되어 있고, 상기 샤워 헤드(16)에는 13.56MHz의 고주파 전력을 공급하는 제 2의 고주파 전원(17)이 접속되어 있다.

반응실(11)에는 반응실(11)내에 원료 가스를 도입하기 위한 제 1 가스 공급라인(21), 제 2 가스 공급라인(22) 및 제 3 가스 공급라인(23)이 설치되어 있다. 제 1 가스 공급라인(21)에는 액체로 된 원료를 저장하는 제 1 저장용기(24)가 설치되고, 도시하지 않은 매스플로우 컨트롤러를 통해 유량이 제어된 캐리어 가스가 제 1 저장용기(24)에 공급되면 제 1 저장용기(24)로부터 반응실(11) 내로 버블링된 원료가스가 도입된다. 제 2 가스 공급라인(22)에는 액체로 된 원료를 저장하는 제 2 저장용기(25)가 설치되고, 도시하지 않은 매스플로우 컨트롤러를 통해 유량이 제어된 캐리어 가스가 제 2 저장용기(25)에 공급되면 제 2 저장용기(25)로부터 반응실(11)내로 버블링된 원료가스가 도입된다. 또, 반응실(11)에는 진공 펌프(26)가 접속되어 있고, 상기 진공펌프(26)의 구동에 의해 반응실(11)내의 가스를 배기하여 반응실(11)의 내부를 진공상태로 할 수 있다.

이하, 본 발명의 각 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법이 적용되는 제 1 반도체 장치의 제조방법에 대하여 도 2의 (a)~도 2의 (d)를 참조하여 설명하기로 한다.

우선, 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이 반도체 기판(100) 위에, 예를 들면 알루미늄으로 된 제 1 금속배선(101)을 형성한 후, 상기 플라즈마 CVD 장치를 이용하여 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이 제 1 금속배선(101)을 포함하는 반도체 기판(100) 위에 전면에 걸쳐 층간 절연막(102)을 퇴적한다. 또, 층간 절연막(102)의 형성방법에 대해서는 후술하기로 한다.

다음에, 도 2의 (c)에 도시된 바와 같이 층간 절연막(102)에 대하여 평탄화 처리를 실시한다. 그 후, 도 2의 (d)에 도시된 바와 같이 층간 절연막(102)에 콘택트(103)를 형성한 후 층간 절연막(102)의 위에, 예를 들면 알루미늄으로 된 제 2 금속배선(104)을 형성한다.

이하, 본 발명의 각 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법이 적용되는 제 2 반도체 장치의 제조방법에 대하여 도 3의 (a)~도 3의 (d)를 참조하여 설명하기로 한다.

우선, 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이 반도체 기판(200) 위에 제 1 층의 질화 실리콘막(201), 제 1 층의 층간 절연막(202), 제 2 층의 질화 실리콘막(203) 및 제 2 층의 층간 절연막(204)을 순차 퇴적한다. 또, 제 1 층의 층간 절연막(202) 및 제 2 층의 층간 절연막(204)의 형성방법에 대해서는 후술하기로 한다.

다음에, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이 제 2 층의 질화 실리콘막(203) 및 제 2 층의 층간 절연막(204)을 포토리소그라피에 의해 패터닝하여 배선패턴 형성용 개구부(205)를 형성한 후, 제 1 층의 질화 실리콘막(201) 및 제 1 층의 층간 절연막(202)을 포토리소그라피에 의해 패터닝하여 콘택트용 개구부(206)를 형성한다. 이 경우, 제 2 층의 질화 실리콘막(203)은 제 2 층의 층간 절연막(204)에 대한 에칭의 에칭 스톱퍼의 역할을 하고, 제 1 층의 질화 실리콘막(201)은 제 1 층의 층간 절연막(202)에 대한 에칭의 에칭 스톱퍼의 역할을 한다.

다음에, 도 3의 (c)에 도시된 바와 같이 스퍼터법 또는 CVD 법에 의해, 반도체 기판(200) 상부의 전면에 걸쳐, 예를 들면 동으로 된 금속막(207)을 퇴적한 후 상기 금속막(207)을 열처리에 의해 리플로우시켜 상기 금속막(207)을 배선패턴 형성용 개구부(205) 및 콘택트용 개구부(206)에 매립한다.

다음에, 금속막(207)에 대해 CMP를 행하여 도 3의 (d)에 도시된 바와 같이 금속막(207)으로 된 금속배선(208) 및 콘택트(209)를 형성하면 듀얼 다마신 구조를 갖는 매립 배선을 형성할 수 있다.

[제1실시예]

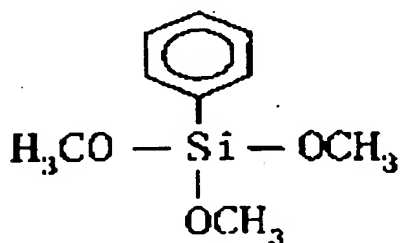
제 1 실시예에 의한 층간 절연막은, 일반식: $R^1_xSi(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물인 페닐트리메톡시실란($Ph-Si-(OCH_3)_3$)을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합 반응시킴으로써 형성되는 플라즈마 중합막이다.

이하, 제 1의 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법에 대하여 설명하기로 한다.

우선, 예를 들면 400℃로 가열되고 또한 전한 스위치(14)에 의해 접지된 시료대(13)의 위에 반도체 기판(12)을 올려놓은 후, 반응실(11)의 내부를 진공펌프(26)에 의해 진공 상태로 한다.

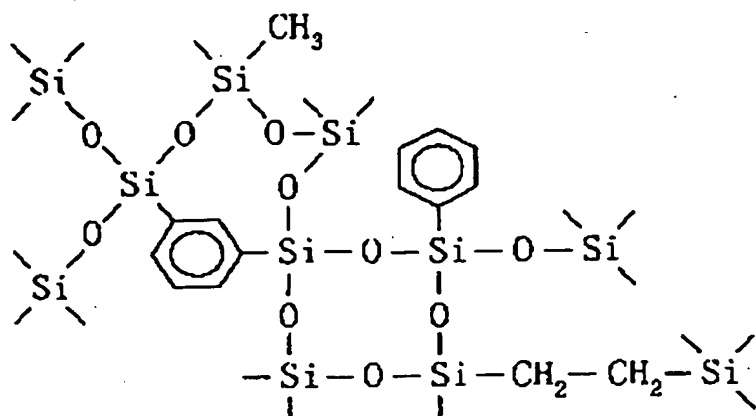
다음에, 제 1 저장용기(24)에 다음의 화학식 1로 나타낸 페닐트리메톡시실란을 저장하는 동시에, 제 1 저장용기(24)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 480cc/분의 유량으로 공급하여, 버블링된 페닐트리메톡시실란을 반응실(11)의 내부로 도입한다.

[화학식 1]



다음에, 반응실(11)내의 압력을 약 1.0 Torr로 조정된 후, 상부전극으로 되는 샤워 헤드(16)에 제 2 고주파 전원(17)으로부터 주파수가 13.5MHz 인 250W의 고주파 전력을 인가한다. 이와 같이 하면, 페닐트리메톡시실란가스가 부분적으로 분해하여, 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되는 동시에, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합 반응하여 반도체 기판(12)의 위에 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막이 형성된다. 이 플라즈마 중합막의 구조를 화학식 2에 모식적으로 나타낸다.

[화학식 2]



제 1 실시예에 의한 중간 절연막은 플라즈마 CVD 법에 의해 형성되기 때문에 유기 SOG 막의 도포 공정 및 유기 SOG 막의 열경화 공정을 복수회 실행할 필요가 없기 때문에 제작성이 향상되는 동시에 가격의 저감도 도모할 수 있다.

또 제 1 실시예에 의한 중간 절연막은 종래의 유기 SOG 막에 비하여 막 중에 포함되는 SiCH_3 의 양이 크게 저감하기 때문에, 중간 절연막을 산소 플라즈마에 의해 에칭을 하여도 SiOH 는 조금밖에 생성되지 않는다. 따라서, 콘택트 홀에 금속재료를 매립하는 공정에서 SiOH 가 탈수 축합반응을 일으켜 H_2O 를 생성하고, 콘택트에 있어서의 도통 불량을 발생시키는 현상이 생기지 않는다.

도 4는 제 1 실시예에 의한 중간 절연막 및 종래의 유기 SOG 막에 대하여, 푸리에 변환 적외 분광 분석(이하, FT-IR이라 함)을 행하였을 때의 분석결과를 나타낸다. 종래의 유기 SOG 막에 있어서는 파수: $1300(\text{cm}^{-1})$ 의 근방에서 흡광도의 피크가 나타나고 있는 것에 반해, 제 1 실시예에 의한 중간 절연막에 있어서는 파수: $1300(\text{cm}^{-1})$ 의 근방에서 흡광도의 피크가 유기 SOG 막에 비하여 작다. 따라서, 제 1 실시예에 의한 중간 절연막은 유기 SOG 막에 비하여 SiCH_3 의 함유량이 적은 것을 알 수 있다.

도 5는 열처리를 실시하지 않은 중간 절연막 및 질소분위기 중에 있어서의 450°C 및 500°C 의 온도하에서 각각 열처리를 실시한 중간 절연막에 대하여 FT-IR을 행하였을 때의 분석결과를 나타낸다. 도 5에 도시된 바와 같이 열처리를 실시하지 않은 중간 절연막과, 450°C 및 500°C 의 온도하에서 열처리를 실시한 중간 절연막 사이에서 FT-IR 스펙트럼에 변화가 나타나지 않았으므로 제 1 실시예에 의한 중간 절연막은 LSI의 프로세스에 건디는 충분한 내열성을 가지고 있음을 알 수 있다.

또 제 1 실시예에 의한 중간 절연막의 비유전율은 약 3.0 이었다. 또, 상기 중간 절연막을 2주간 실온에서 방치한 후에 비유전율을 측정한 바 약 3.1로서, 제 1 실시예에 의한 중간 절연막은 시간 경과 변화가 적은 안정된 막질이었다.

또 누설전류 밀도에 대해서도 $5\text{MV}/\text{cm}$ 에서 약 $4.5 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ 로 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

또 반응실(11)내의 압력은 약 1.0 Torr로 설정하였지만, 이에 한정되는 것은 아니고, $100\text{mTorr} \sim 20\text{Torr}$ 의 범위내에서 적절하게 선택할 수 있으나, $0.5 \sim 5.0 \text{ Torr}$ 의 범위내가 바람직하다.

또 반도체 기판(12)의 가열온도는 400°C 이었으나, 이에 한정되지 않고 $25^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 의 범위내에서 적절하게 선택 가능하다. 단, 반도체 기판(12)을 400°C 를 초과하는 온도로 가열하면 상기 반도체 기판(12)에 형성되어 있는 금속배선을 구성하는 알루미늄의 내열온도를 초과하게 되므로, 가열온도는 400°C 이하가 바람직하다. 또, 반도체 기판(12)의 온도가 200°C 미만이라면 중간 절연막을 형성할 때 불필요한 성분이 막 중에 도입될 우려가 있으므로 가열온도는 200°C 이상이 바람직하다.

또 상부전극인 샤워 헤드(16)에 인가하는 고주파 전력으로서는, $100 \sim 1000\text{W}$ 의 범위내에서 적절하게 선택할 수 있으나, $250 \sim 500\text{W}$ 의 범위 이내가 바람직하다.

또 상기의 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ 에 있어서, R^1 이 페닐기인 화합물로서는 페닐트리메톡시실란 외에 디페닐디메톡시실란($\text{Ph}_2\text{-Si}-(\text{OCH}_3)_2$) 등을 들 수 있고, R^1 이 비닐기인 화합물로서는 비닐트리메톡시실란($\text{CH}_2=\text{CH-Si}-(\text{OCH}_3)_3$) 및 디비닐디메톡시실란($(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{-Si}-(\text{OCH}_3)_2$) 등을 들 수 있다.

또 제 1 실시예에 있어서는, 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$

로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시켜 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막을 형성하였으나, 이 대신에, 일반식: $R^1_xSiH_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시켜 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막을 형성하여도 되고, 상기의 일반식: $R^1_xSi(OR^2)_{4-x}$ 또는 $R^1_xSiH_{4-x}$ 로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를, 예를 들면 O_2 나 H_2O 등으로 이루어진 산화제와 반응시켜 층간 절연막을 형성하여도 된다. 이 경우에는, 도 1에 도시된 CVD 장치에 있어서의 제 3 가스 공급라인(23)으로부터 O_2 가스나 H_2O 가스 등을 반응실(11)의 내부로 도입한다.

또 상기의 일반식: $R^1_xSiH_{4-x}$ 에 있어서, R^1 이 페닐기인 화합물로서는 페닐실란 및 디페닐실란 등을 들 수 있고, R^1 이 비닐기인 화합물로서는 비닐실란 및 디비닐실란 등을 들 수 있다.

[제2 실시예]

제 2 실시예에 의한 층간 절연막은 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 갖는 동시에 수소원자를 포함하는 불소화 탄소화합물인 1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로펜을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불소화 비정질 탄소막이다.

이하, 제 2 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법에 대하여 설명하기로 한다.

우선, 전한 스위치(14)에 의해 접지된 시료대(13)의 위에 반도체 기판(12)을 올려놓은 후 반응실(11)의 내부를 진공펌프(26)에 의해 진공 상태로 한다.

다음에, 제 1 저장용기(24)에 1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로펜을 저장하는 동시에, 제 1 저장용기(24)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 50~500sccm의 유량으로 공급하여, 버블링된 1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로펜을 반응실(11)의 내부에 도입한다.

다음에, 반응실(11) 내의 압력을 100~500mTorr로 조정한 후, 상부전극으로 되는 샤워 헤드(16)에 제 2 고주파 전원(17)으로부터 주파수가 13.56MHz인 100~500W의 고주파 전력을 인가한다. 이와 같이 하면, 1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로펜 가스가 부분적으로 분해하여, 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되고, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합 반응하여 반도체 기판(12) 상에 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막이 형성된다.

이 플라즈마 중합막은 1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로펜을 주성분으로 하기 때문에, 탄소원자 및 불소원자와 함께 수소원자를 포함한 불소화 비정질 탄소막으로 되어 있고, 막퇴적 직후의 비유전율은 2.5이었다.

그런데 플라즈마 중합막은 원료가스가 플라즈마 중에서 분해하여 생성된 분해 생성물인 이온이나 라디칼이 반도체 기판(12)상에서 반응함으로써 형성되기 때문에, 플라즈마 중에 존재하는 분해 생성물의 특성이 플라즈마 중합막의 구조에 대하여 큰 영향을 미친다. 또, 플라즈마 중합막의 내열성은 플라즈마 중합막의 구조를 결정하는 가교(架橋密度)와 밀접하게 관련되어 있다.

중래의 불소화 비정질 탄소막으로 된 플라즈마 중합막은 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 직쇄형상으로서 1차원성이기 때문에 글래스 전이점이 낮으므로 내열성이 뛰어들어진다고 생각된다.

이에 대하여, 제 2 실시예에 의한 층간 절연막은 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 3차원적으로 되기 쉽기 때문에 가교밀도가 높아져 글래스 전이점이 높아지므로 내열성이 우수하다. 즉, 1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로펜은 분자 중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 갖고 있기 때문에 1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로펜이 플라즈마 중에서 분해하여 생성되는 분해 생성물은 반도체 기판(12) 상에서 플라즈마 중합막을 형성할 때 가교반응이 생기기 쉽다. 따라서, 얻어지는 플라즈마 중합막은 글래스 전이점이 높아져 내열성이 우수하다.

제 2 실시예에 의한 층간 절연막의 내열성을 평가하기 위하여 제 2 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 형성된 반도체 기판(12)을 진공중에 있어서의 400℃ 온도 하에서 1시간 유지한 바, 불소화 비정질 탄소막의 막두께 감소는 약 6% 정도에 불과한 동시에, 비유전율은 약 2.6 정도로서 약 0.1의 증가에 머물렀다. 이로써, 제 2 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 내열성에서 우수한 것을 확인할 수 있었다.

또 제 2 실시예에 있어서는 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 갖고 있는 동시에 수소원자를 포함하는 불소화 탄소화합물로서 1, 1, 1, 3, 3-펜타플루오로프로펜을 이용하였으나, 이 대신에, 1H, 1H, 2H-퍼플루오헥센, 1H, 1H, 2H-퍼플루오로-1-옥텐, 트리플루오로에틸렌 또는 3, 3, 3-트리플루오로프로펜 등을 이용할 수 있다.

제 2 실시예에 의한 층간 절연막의 원료로서는, 분자중에 탄소원자끼리의 2중결합을 갖고 있는 동시에 수소원자를 포함하는 불소화 탄소화합물을 단독으로 이용하여도 되고, 이 불소화 탄소 화합물에 다른 성분, 예를 들면 N_2 등이 포함되어도 된다.

[제3 실시예]

제 3 실시예에 의한 층간 절연막은 분자중에 탄소원자끼리의 2중결합을 갖고 있는 동시에 수소원자를 포함하지 않은 불소화 탄소 화합물인 헥사플루오로프로펜을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불소화 비정질 탄소막이다.

제 3 실시예는 제 2 실시예에 있어서의 원료를 변경한 것이기 때문에 다음에서는 원료에 대해서만 설명하기로 한다.

반응실(11)의 내부에 헥사플루오로프로펜을 도입하면 헥사플루오로프로펜이 부분적으로 분해하여 플라즈마화되고, 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되며, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합 반응하여 반도체 기판(12) 상에 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막이 형성된다.

제 3 실시예에 있어서는, 헥사플루오로프로펜이 수소원자를 포함하지 않기 때문에 탄소원자 및 불소원자만을 포함하는 불소화 비정질 탄소막으로서 퇴적 직후에 있어서의 불소화 비정질 탄소막의 비유전율은 2.3 이었다.

또 제 3 실시예에 있어서는, 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 3차원적으로 되기 쉽기 때문에 글래스 전이점이 높으므로 내열성이 우수하다.

제 3 실시예에 의한 층간 절연막의 내열성을 평가하기 위하여 제 3 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 형성된 반도체 기판(12)을 진공중에 있어서의 400℃ 온도하에서 1시간 유지한 바, 불소화 비정질 탄소막의 막두께 감소는 약 5% 정도에 불과한 동시에, 비유전율은 약 2.5 정도로 약 0.2의 증가에 머물렀다. 이로써, 제 3 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 내열성에서 우수한 것을 확인할 수 있었다. 즉, 제 3 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막은 수소원자를 포함하지 않고, 불화탄소만으로 이루어지므로 제 2 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막에 비하여 내열성이 보다 향상되어 있는 동시에 비유전율이 더한층 낮아져 있다.

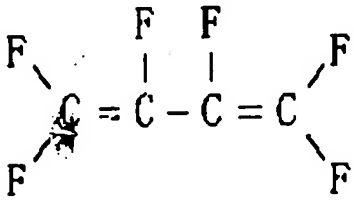
또 제 3 실시예에 의한 층간 절연막의 원료로서는, 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 갖고 있는 동시에 수소원자를 포함하지 않는 불소화 탄소 화합물을 단독으로 이용하여도 되고, 이 불소화 탄소 화합물에 다른 성분, 예를 들면 N_2 등이 포함되어 있어도 된다.

[제4 실시예]

제 4 실시예에 의한 층간 절연막은 분자중에 탄소원자끼리의 2중결합을 2개 갖고 있는 동시에 수소원자를 포함하지 않는 불소화 탄소화합물인 헥사플루오로-1, 3-부타디엔을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불소화 비정질 탄소막이다.

제 4 실시예는 제 2 실시예에 있어서의 원료를 변경한 것이기 때문에 이하에서는 원료에 대해서만 설명하기로 한다.

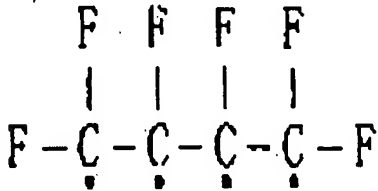
[화학식 3]



반응실(11)의 내부에, 화학식 3으로 나타낸 헥사플루오로-1, 3-부타디엔을 도입하면 헥사플루오로-1,3-부타디엔이 부분적으로 분해하여 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되고, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합반응하여 반도체 기판(12)상에 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막이 형성된다.

제 4 실시예에 있어서는, 헥사플루오로-1, 3-부타디엔은 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 가지고 있기 때문에 플라즈마 중에서 이들 2개의 2중 결합이 부분적으로 분해되면, 예를 들면 화학식 4에 나타낸 바와 같은 4개의 미결합 손을 갖는 라디칼이 생성되고, 생성된 라디칼이 중합반응을 일으킨다. 따라서, 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 확실하게 3차원적으로 되기 때문에, 가교밀도가 제 2 및 제 3의 실시예보다도 커져 글래스 전이점이 한층 높아지므로 내열성이 더욱 향상된다.

[화학식 4]



또 제 4 실시예에 의한 층간 절연막의 원료로서는, 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 갖는 동시에 수소원자를 포함하지 않는 불소화 탄소화합물을 단독으로 이용하여도 되고, 이 불소화 탄소 화합물에 다른 성분, 예를 들면 N_2 등이 포함되어어도 된다.

[제5 실시예]

제 5 실시예에 의한 층간 절연막은 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖는 동시에 수소원자를 포함하는 불소화 탄소화합물인 3, 3, 3-트리플루오로프로펜을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불소화 비정질 탄소막이다.

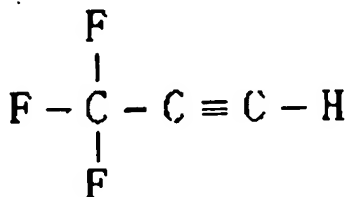
제 5 실시예는 제 2 실시예에 있어서의 원료를 변경한 것이기 때문에 이하에는 원료에 대해서만 설명하기로 한다.

반응실(11)의 내부에 3, 3, 3-트리플루오로프로펜($CF_3C\equiv CH$)을 도입하면, 3, 3, 3-트리플루오로프로펜이 부분적으로 분해하여 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되고, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합 반응하여 반도체 기판 상에 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막이 형성된다.

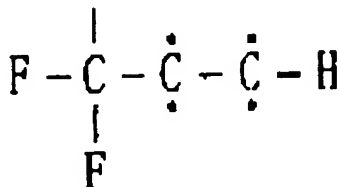
제 5 실시예에 있어서는, 3, 3, 3-트리플루오로프로펜이 수소원자를 포함하기 때문에 탄소원자 및 불소원자와 함께 수소원자를 포함하는 불소화 비정질 탄소막으로서, 퇴적 직후에 있어서의 불소화 비정질 탄소막의 비유전율은 2.5 이었다.

제 5 실시예에 있어서는, 3, 3, 3-트리플루오로프로펜은 화학식 5에 나타낸 바와 같이 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖고 있기 때문에, 플라즈마 중에서 상기 3중 결합이 부분적으로 분해되면, 예를 들면 화학식 6에 나타낸 바와 같은 4개의 미결합 손을 갖는 라디칼이 생성되고, 생성된 라디칼이 중합반응을 일으킨다. 따라서, 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 확실하게 3차원적으로 되기 때문에 가교밀도가 제 2 및 제 3 실시예보다도 커져 글래스 전이점이 한층 높아지므로 내열성이 더욱 향상된다.

[화학식 5]



[화학식 6]



제 5 실시예에 의한 중간 절연막의 내열성을 평가하기 위하여 도 5의 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 형성된 반도체 기판을 진공 중에 있어서의 400℃의 온도하에서 1시간 동안 유지한 바, 불소화 비정질 탄소막의 막두께 감소는 약 5% 정도에 불과한 동시에, 비유전율은 약 2.6 정도로서 약 0.1의 증가에 머물렀다. 이로써, 제 5 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 내열성에서 우수한 것을 확인할 수 있었다.

또, 제 5 실시예에 있어서는, 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖고 있는 동시에 수소원자를 포함하는 불소화 탄소화합물로서 3, 3, 3-트리플루오로프로펜을 이용하였으나, 이 대신에, 퍼플루오로(t-부틸)아세틸렌($\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CF}_3)_3$)를 이용하여도 된다.

또 제 5 실시예에 의한 중간 절연막의 원료로서는, 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖고 있는 동시에 수소원자를 포함하는 불소화 탄소화합물을 단독으로 이용하여도 되고, 이 불소화 탄소 화합물에 다른 성분, 예를 들면 N_2 등이 포함되어도 된다.

[제6 실시예]

제 6 실시예에 의한 중간 절연막은 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖고 있는 동시에 수소원자를 포함하지 않는 불소화 탄소 화합물인 헥사플루오로-2-부틴을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불소화 비정질 탄소막이다.

제 6 실시예는 제 2 실시예에 있어서의 원료를 변경한 것이기 때문에 이하 원료에 대해서만 설명하기로 한다.

반응실(11)의 내부에 헥사플루오로-2-부틴($\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$)를 도입하면, 헥사플루오로-2-부틴이 부분적으로 분해되어 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되고, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합반응하여 반도체 기판(12) 상에 플라즈마 중합막으로 된 중간 절연막이 형성된다.

제 6 실시예에 있어서는, 헥사플루오로-2-부틴이 수소원자를 포함하지 않기 때문에 탄소원자 및 불소원자만을 포함하는 불소화 비정질 탄소막으로서 퇴적 직후에 있어서의 불소화 비정질 탄소막의 비유전율은 2.3 이었다.

제 6 실시예에 있어서는 헥사플루오로-2-부틴은 상기 화학식 5에 나타난 3, 3, 3-트리플루오로프로펜과 마찬가지로 탄소원자끼리의 3중결합을 가지고 있기 때문에, 플라즈마 중에서 상기 3중 결합이 부분적으로 분해되면 3, 3, 3-트리플루오로프로펜의 경우와 마찬가지로 4개의 미결합 손실을 갖는 라디칼이 생성되고, 생성된 라디칼이 중합반응을 일으킨다. 따라서, 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 확실하게 3차원적으로 되기 때문에 가교밀도가 제 2 및 제 3 실시예보다도 커져 글래스 전이점이 한층 높아지므로 내열성이 더욱 향상된다.

제 6 실시예에 의한 중간 절연막의 내열성을 평가하기 위하여 제 6 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 형성된 반도체 기판(12)을 진공중에 있어서 400℃의 온도하에서 1시간 동안 유지한 바, 불소화 비정질 탄소막의 막두께 감소는 약 5% 정도에 불과한 동시에, 비유전율은 약 2.4 정도로서 약 0.1의 증가에 머물렀다. 이로써, 제 6 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 내열성에서 우수한 것을 확인할 수 있었다.

또, 제 6 실시예에 있어서는 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖는 동시에 수소원자를 포함하지 않는 불소화 탄소 화합물을 단독으로 이용하여도 되고, 이 불소화 탄소 화합물에 다른 성분, 예를 들면 N_2 등이 포함되어 있어도 된다.

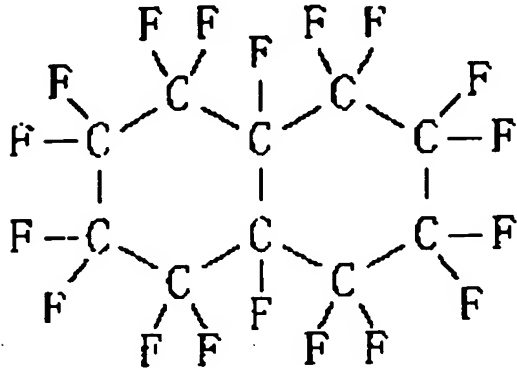
[제7 실시예]

제 7 실시예에 의한 중간 절연막은 분자중에 탄소원자끼리의 다중 고리구조(축합 고리 구조)를 갖는 동시에 수소원자를 포함하지 않는 불소화 탄소 화합물인 퍼플루오로데카린을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불소화 비정질 탄소막이다.

제 7 실시예는 제 2 실시예에 있어서의 원료를 변경한 것이기 때문에 이하, 원료에 대해서만 설명하기로 한다.

반응실(11)의 내부에 화학식 7에 나타난 퍼플루오로데카린을 도입하면 퍼플루오로데카린이 부분적으로 분해하여, 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되고, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합반응하여, 반도체 기판(12) 상에 플라즈마 중합막으로 된 중간 절연막이 형성된다.

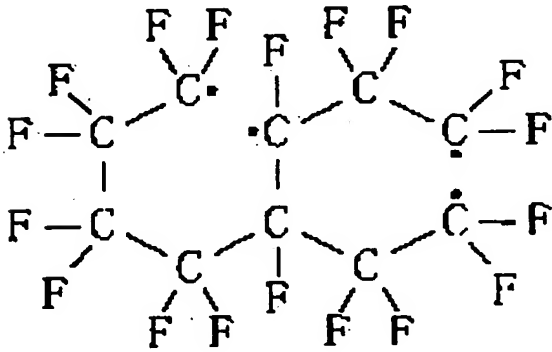
[화학식 7]



제 7 실시예에 있어서는 퍼플루오로데카린이 수소원자를 포함하지 않기 때문에 탄소원자 및 불소원자만을 포함하는 불소화 비정질 탄소막으로서, 퇴적 직후에서의 불소화 비정질 탄소막의 비유전율은 2.3 이었다.

제 7 실시예에 있어서는, 퍼플루오로데카린은 화학식 7에 나타난 바와 같이 탄소원자끼리의 다중 고리구조(축합 고리 구조)를 갖기 때문에 플라즈마 중에서 다중 고리구조가 부분적으로 분해되면, 예를 들면 화학식 8에 나타난 바와 같은 4개의 미결합 손을 갖는 라디칼이 생성되고, 생성된 라디칼이 중합반응을 일으킨다. 따라서, 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 확실하게 3차원적으로 되기 때문에, 가교밀도가 제 2 및 제 3 실시예보다도 커져, 글래스 전이점이 더 한층 높아지므로 내열성이 더 한층 향상된다.

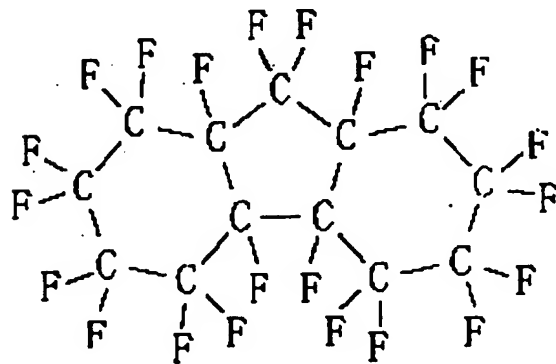
[화학식 8]



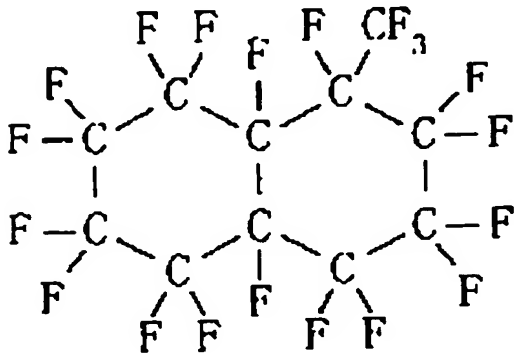
제 7 실시예에 의한 중간 절연막의 내열성을 평가하기 위하여 제 7 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 형성된 반도체 기판(12)을 진공중에 있어서의 400℃의 온도하에서 1시간 동안 유지한 바, 불소화 비정질 탄소막의 막두께 감소는 약 5% 정도에 불과한 동시에, 비유전율은 약 2.4 정도로서 약 0.1의 증가에 머물렀다. 이로써, 제 7 실시예에 의한 불소화 비정질 탄소막이 내열성에서 우수한 것을 확인할 수 있었다.

또, 제 7 실시예에 있어서는 분자중에 탄소원자끼리의 다중 고리구조를 갖는 동시에 수소원자를 포함하지 않는 불소화 탄소 화합물로서, 퍼플루오로데카린을 이용하였으나, 그 대신에, 화학식 9에 나타난 퍼플루오로프로렌, 화학식 10에 나타난 퍼플루오로-1-에틸데카린 및 화학식 11에 나타난 퍼플루오로(테트라데카하이드로페난트렌)(Perfluoro(tetradecahydrophenanthrene)) 등의 축합 고리 구조를 갖는 불소화 탄소화합물을 이용하여도 되고, 화학식 12에 나타난 퍼플루오로디페닐 등의 통상의 다중 구조를 갖는 불소화 탄소화합물을 이용하여도 된다.

[화학식 9]

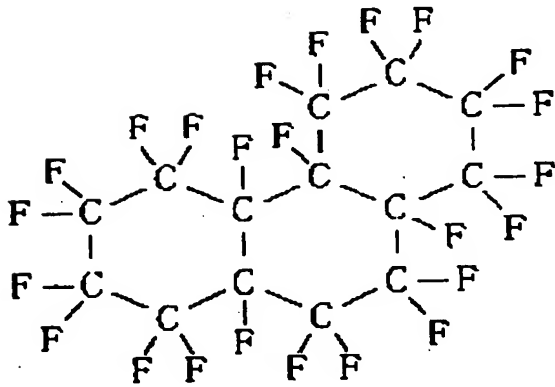


[화학식 10]

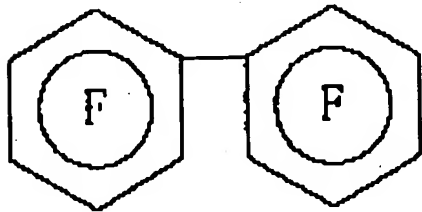


4

[화학식 11]



[화학식 12]



[제8 실시예]

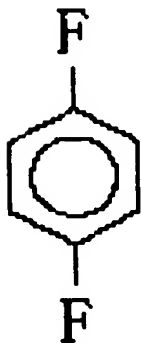
제 8 실시예에 의한 중간 절연막은, 일반식: $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물인 페닐트리에톡시실란과, 불화 탄소 화합물인 F-C 결합을 갖는 벤젠 유도체의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불화탄소 함유 실리콘 산화막이다.

이하, 제 8 실시예에 의한 중간 절연막의 형성방법에 대하여 설명하기로 한다.

우선, 예를 들면 400℃로 가열되고 또한 전환 스위치(14)에 의해 점지된 시료대(13)의 위에 반도체 기판(12)을 올려놓은 후, 반응실(11)의 내부를 진공펌프(26)에 의해 진공 상태로 한다.

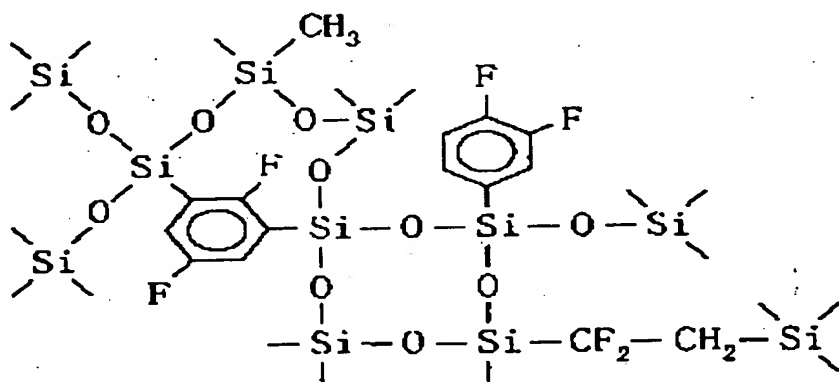
다음에 화학식 1에 나타난 페닐트리에톡시실란을 저장하는 제 1 저장용기(24)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 200 cc/분의 유량으로 공급하여, 버블링된 페닐트리에톡시실란을 반응실(11)의 내부에 도입하는 동시에, F-C 결합을 갖는 벤젠 유도체로서 화학식 13에 나타난 디플루오로 벤젠을 저장하는 제 2 저장용기(25)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 200cc/분의 유량으로 공급하여, 버블링된 디플루오로 벤젠을 반응실(11)의 내부에 도입한다.

[화학식 13]



다음에, 반응실(11)내의 압력을 약 1.0Torr로 조정한 후, 상부전극으로 되는 샤워 헤드(16)에 제 2 고주파 전원(17)으로부터 주파수가 13.56MHz인 600W의 고주파 전력을 인가한다. 이렇게 하면, 페닐트리에톡시실란 가스 및 디플루오로벤젠이 부분적으로 분해하여, 분해 생성물로서 모노머 이온 및 라디칼이 생성되는 동시에, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합반응하여 반도체 기판(12)의 위에 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막이 형성된다. 이 플라즈마 중합막의 구조를 화학식 14에 모식적으로 나타낸다.

[화학식 14]



제 8 실시예에 의한 층간 절연막은 플라즈마 CVD 법에 의해 형성되기 때문에 유기 SOG 막의 도포공정 및 유기 SOG 막의 열경화 공정을 복잡화시킬 필요가 없으므로 제작성이 향상되는 동시에 가격의 저감을 도모할 수 있다.

또, 제 8 실시예에 의한 플라즈마 중합막의 비유전율은 약 2.5로서 낮은 유전율을 나타낸다. 또, 2주간 실온에서 방치한 후의 비유전율은 약 2.7로서 시간 경과변화가 적은 안정한 막질이다. 따라서, 제 8 실시예에 의하면, 제작성의 향상을 도모하면서 비유전율의 저감을 실현할 수 있다.

또 누설전류 밀도에 대해서도 5MV/cm에서 약 4.5×10^{-8} A/cm² 로 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

또 반응실(11) 내의 압력은 약 1.0Torr로 설정하였지만, 이에 한정되는 것은 아니고, 100mTorr~20Torr의 범위내에서 적절하게 선택할 수 있으나, 0.5~5.0Torr의 범위 이내가 바람직하다.

또 상부전극인 샤워 헤드(16)에 인가하는 고주파 전력으로서는 100~1000W의 범위내에서 적절하게 선택할 수 있으나, 250~500W의 범위 이내가 바람직하다.

또 반도체 기판(12)의 가열온도는 제 1 실시예와 마찬가지로 25℃~500℃의 범위내에서 적절하게 선택 가능하지만, 200~400℃가 바람직하다.

또 상기의 일반식: $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ 에 있어서, R^1 이 페닐기인 화합물로서는 페닐트리에톡시실란의 이외에, 디페닐디에톡시실란 등을 들 수 있고, R^1 이 비닐기인 화합물로서는 비닐트리에톡시실란 및 디비닐디에톡시실란 등을 들 수 있다.

또 불화탄소 화합물인 F-C 결합을 갖는 벤젠 유도체로서는 디플루오로벤젠 대신에 플루오로벤젠 및 헥사플루오로벤젠 등의 불화 벤젠을 이용할 수 있다.

[제9 실시예]

제 9 실시예에 의한 층간 절연막은 일반식: $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물인 페닐트리에톡시실란과, 불화탄소 화합물인 C

C_2F_6 의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써

형성되는 불화탄소 함유 실리콘 산화막이다.

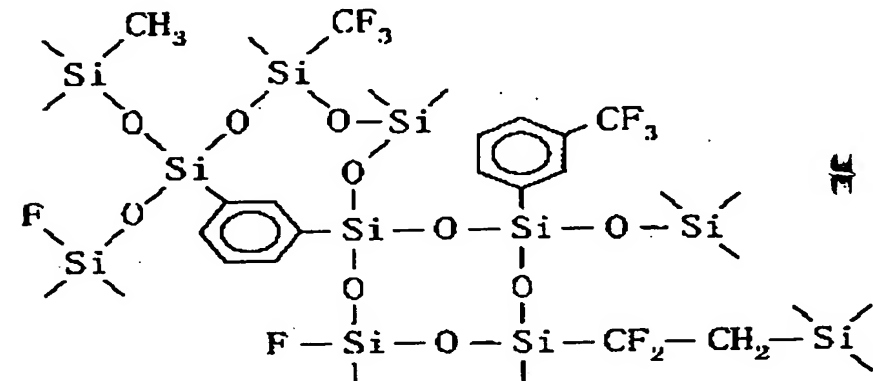
이하, 제 9 실시예에 의한 중간 절연막의 형성방법에 대하여 설명하기로 한다.

2선, 예를 들면 400°C 로 가열되고 또한 전환 스위치(14)에 의해 접지된 시료대(13)의 위에 반도체 기판(12)을 올려 놓은 후, 반응실(11)의 내부를 진공펌프(26)에 의해 진공 상태로 한다.

다음에 페닐트리메톡시실란을 저장하는 제 1 저장용기(24)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 200cc/분의 유량으로 공급하여, 버블링된 페닐트리메톡시실란을 반응실(11)의 내부에 도입하는 동시에, C_2F_6 가스를 제 3 가스 공급라인(23)으로부터 반응실(11)내로 도입한다.

다음에 반응실(11)내의 압력을 약 1.0Torr로 조정된 후, 상부전극으로 되는 샤워 헤드(16)에 제 2 고주파 전원(17)으로부터 주파수가 13.56MHz인 700W의 고주파 전력을 인가한다. 이와 같이 하면, 페닐트리메톡시실란가스 및 C_2F_6 가 부분적으로 분해하여, 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되는 동시에, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합반응하여 반도체 기판(12)의 위에 플라즈마 중합막으로 된 중간 절연막이 형성된다. 이 플라즈마 중합막의 구조를 화학식 15에 모식적으로 나타낸다.

화학식 15]



제 9 실시예에 의한 중간 절연막은 플라즈마 CVD 법에 의해 형성되기 때문에 유기 SOG 막액의 도포공정 및 유기 SOG 막의 열경화 공정을 복수회 실행할 필요가 없으므로 제작성이 향상되는 동시에 가격의 저감을 도모할 수 있다.

또 제 9 실시예에 의한 플라즈마 중합막의 비유전율은 약 2.9로서 낮은 유전율을 나타낸다. 또, 2주간 실온에서 방치한 후의 비유전율은 약 3.0으로서, 시간 경과 변화가 적은 안정된 막질이다. 따라서, 제 9 실시예에 의하면, 제작성의 향상을 도모하면서 비유전율의 저감을 실현할 수 있다.

또 누설전류 밀도에 대해서도 5MV/cm에서 약 $5.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 로 양호한 결과가 얻어졌다.

또 반응실(11)내의 압력은 약 1.0Torr로 설정하였으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 100mTorr~20Torr의 범위 내에서 적절하게 선택할 수 있으나, 0.5~5.0Torr의 범위 내가 바람직하다.

또 상부전극인 샤워 헤드(16)에 인가하는 고주파 전력으로서는, 100~2000W의 범위 내에서 적절하게 선택할 수 있으나, 300~750W의 범위 내가 바람직하다.

또 반도체 기판(12)의 가열온도는 제 1 실시예와 마찬가지로 $25^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 의 범위 내에서 적절하게 선택 가능하지만, $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 가 바람직하다.

또 상기의 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ 에 있어서, R^1 이 페닐기인 화합물로서는 페닐트리메톡시실란 외에 디페닐디메톡시실란 등을 들 수 있고, R^1 이 비닐기인 화합물로서는 비닐트리메톡시실란 및 디비닐디메톡시실란 등을 들 수 있다.

또 불화탄소 화합물로서는 C_2F_6 대신 CF_4 또는 C_4F_8 등을 이용하여도 된다.

또 제 9 실시예에 있어서는 일반식 $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ 로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시켜 플라즈마 중합막으로 된 중간 절연막을 형성하였으나, 그 대신에, 일반식: $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시켜 플라즈마 중합막으로 된 중간 절연막을 형성하여도 되고, 상기의 일반식 $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ 또는 일반식 $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ 로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를, 예를 들면 O_2 나 H_2O 등으로 이루어진 산 화제와 반응시켜 중간 절연막을 형성하여도 된다. 이 경우에는, 제 3 가스 공급라인(23)으로부터 C_2F_6 가스와 함께 O_2 가스 또는 H_2O 가스를 반응실(11)의 내부로 도입한다.

또 상기의 일반식: $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ 에 있어서, R^1 이 페닐기인 화합물로서는 페닐실란 및 디페닐실란 등을 들 수 있고, R^1 이 비닐기인 화합물로서는 비닐실란 및 디비닐실란 등을 들 수 있다.

[제 10 실시예]

제 10 실시예에 의한 중간 절연막은, 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물인 페닐트리메톡시실란과, 불화탄소 화합물인 화학식 7로 나타낸 퍼플루오로데카린의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불화탄소 함유 실리콘 산화막이다.

이하, 제 10 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법에 대하여 설명하기로 한다.

우선, 예를 들면 400℃로 가열되고 또한 전환 스위치(14)에 의해 접지된 시료대(13)의 위에 반도체 기판(12)을 올려놓은 후, 반응실(11)의 내부를 진공펌프(26)에 의해 진공 상태로 한다.

다음에, 페닐트리메톡시실란을 저장하는 제 1 저장용기(24)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 280cc/분의 유량으로 공급하여 버블링된 페닐트리메톡시실란을 반응실(11)의 내부에 도입하는 동시에, 퍼플루오로데카린을 저장하는 제 2 저장용기(25)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 42cc/분의 유량으로 공급하여, 버블링된 퍼플루오로 데카린을 반응실(11)의 내부로 도입한다.

다음에, 반응실(11) 내의 압력을 약 2.0Torr로 조정 한 후, 상부전극으로 되는 샤워 헤드(16)에 제 2 고주파 전원(17)으로부터 주파수가 13.56MHz인 500W의 고주파 전력을 인가한다. 이와 같이 하면, 페닐트리메톡시실란가스 및 퍼플루오로데카린이 부분적으로 분해하여, 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되는 동시에, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합반응하여, 반도체 기판(12)의 위에 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막이 형성된다.

제 10 실시예에 의한 층간 절연막은 플라즈마 CVD 법에 의해 형성되기 때문에 유기 SOG 막의 도포공정 및 유기 SOG 막의 열경화 공정을 복수회씩 행할 필요가 없으므로 제막성이 향상되는 동시에 가격의 저감을 도모할 수 있다.

또 제 10 실시예에 의한 플라즈마 중합막의 비유전율은 약 2.6으로서 낮은 유전율을 나타낸다. 또, 2주간 실온에서 방치한 후의 비유전율은 약 2.7로서 시간 경과변화가 적은 안정된 막질이다. 따라서, 제 10 실시예에 의하면, 제막성의 향상을 도모하면서 비유전율의 저감을 실현할 수 있다.

또 글래스 전이점은 430℃ 이상으로서, 양호한 내열성을 나타내었다. 또 반응실(11)내의 압력은 약 2.0Torr로 설정하였으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 100mTorr~20Torr의 범위내에서 적절하게 선택할 수 있으나, 0.5~5.0Torr의 범위 내가 바람직하다.

또 상부전극인 샤워 헤드(16)에 전압을 인가하는 고주파 전력으로서, 100~1000W의 범위 내에서 적절하게 선택할 수 있으나, 250~500W의 범위내가 바람직하다.

또 반도체 기판(12)의 가열온도는 제 1 실시예와 마찬가지로 25℃~500℃의 범위내에서 적절하게 선택 가능하지만 200~400℃가 바람직하다.

또 상기의 일반식: $R^1_xSi(OR^2)_{4-x}$ 에 있어서, R^1 이 페닐기인 화합물로서는 페닐트리메톡시실란 외에 디페닐디메톡시실란 등을 들 수 있고, R^1 이 비닐기인 화합물로서는 비닐트리메톡시실란 및 디비닐디메톡시실란 등을 들 수 있다.

또 불화탄소 화합물로서는 퍼플루오로데카린에 한정되지 않고, 제 2~제 7 실시예에 나타난 것을 적절하게 이용할 수 있다.

[제11 실시예]

제 11 실시예에 의한 층간 절연막은 실록산 유도체인 헥사메틸디실록산과 불화탄소 화합물인 화학식 7로 나타난 퍼플루오로데카린의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 형성되는 불화탄소 함유 실리콘 산화막이다.

이하, 제 11 실시예에 의한 층간 절연막의 형성방법에 대하여 설명하기로 한다.

우선, 예를 들면 400℃로 가열되고 또한 전환 스위치(14)에 의해 접지된 시료대(13)의 위에 반도체 기판(12)을 올려놓은 후, 반응실(11)의 내부를 진공펌프(26)에 의해 진공 상태로 한다.

다음에, 헥사메틸디실록산을 저장하는 제 1 저장용기(24)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 28cc/분의 유량으로 공급하여, 버블링된 헥사메틸디실록산을 반응실(11)의 내부에 도입하는 동시에, 퍼플루오로데카린을 저장하는 제 2 저장용기(25)에, 예를 들면 아르곤으로 된 캐리어 가스를 280cc/분의 유량으로 공급하여, 버블링된 퍼플루오로 데카린을 반응실(11)의 내부로 도입한다.

다음에, 반응실(11) 내의 압력을 약 0.8Torr로 조정 한 후, 상부전극으로 되는 샤워 헤드(16)에 제 2 고주파 전원(17)으로부터 주파수가 13.56MHz인 250W의 고주파 전력을 인가한다. 이와 같이 하면, 헥사메틸디실록산 및 퍼플루오로데카린이 부분적으로 분해하여, 분해 생성물로서 모노머, 이온 및 라디칼이 생성되는 동시에, 생성된 모노머, 이온 및 라디칼이 중합반응하여 반도체 기판(12)의 위에 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막이 형성된다.

제 11 실시예에 의한 층간 절연막은 플라즈마 CVD법에 의해 형성되기 때문에 유기 SOG 막의 도포공정 및 유기 SOG 막의 열경화공정을 복수회씩 행할 필요가 없으므로 제막성이 향상되는 동시에 가격의 저감을 도모할 수 있다.

또 제 11 실시예에 의한 플라즈마 중합막의 비유전율은 약 2.75로서 낮은 유전율을 나타낸다. 또, 2주간 실온에서 방치한 후의 비유전율은 약 2.8로서, 시간 경과변화가 적은 안정된 막질이다. 따라서, 제 11 실시예에 의하면 제막성의 향상을 도모하면서 비유전율의 저감을 실현할 수가 있다.

또 글래스 전이점은 430℃ 이상으로서, 양호한 내열성을 나타내었다.

또 반응실(11) 내의 압력은 약 0.8Torr로 설정하였으나 이에 한정되는 것은 아니고, 100mTorr~20Torr의 범위내에서 직접 선택할 수 있으나 0.5~5.0Torr의 범위내가 바람직하다.

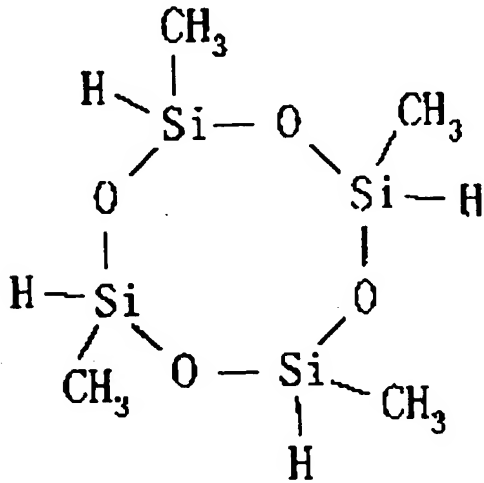
또 상부전극인 샤워 헤드(16)에 인가하는 고주파 전력으로서, 100~1000W의 범위내에서 적절하게 선택할 수 있으나, 250~500W의 범위내가 바람직하다.

또 반도체 기판(12)의 가열온도는 제 1 실시예와 마찬가지로 25℃~500℃의 범위내에서 적절하게 선택 가능하지만 200~400℃가 바람직하다.

또 실록산 유도체로서는, 헥사메틸디실록산 대신 1, 1, 3, 3-테트라메틸디실록산($H(CH_3)_3Si(CH_3)_2Si(CH_3)_3$)

1트라에틸시클로테트라실록산 등을 이용하여도 된다.

화학식 16]



또 불화탄소 화합물로서는 퍼플루오로데카린에 한정되지 않고, 제 2~제 7 실시예에 나타낸 것을 적절하게 이용할 수 있다.

또 제 11 실시예에 있어서는 실록산 유도체를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시켜 플라즈마 중합막으로 된 층간 절연막을 형성하였으나, 이 대신에, 실록산 유도체를 주성분으로 하는 원료를, 예를 들면 O_2 나 H_2O 등으로 이루어진 산화제와 반응시켜 층간 절연막을 형성하여도 된다. 이 경우에는, 제 3 가스 공급라인(23)으로부터, O_2 가스 또는 H_2O 가스를 반응실(11)의 내부로 도입한다.

또 제 1~제 11 실시예에 있어서는 캐리어 가스로서 아르곤 가스를 사용하였으나, 그 대신에 수소, 질소 또는 헬륨 등을 적당하게 이용할 수 있다.

또한, 제 1~제 11 실시예에 있어서는, 하부전극으로 되는 시료대(13)는 접지되어 있었으나, 그 대신에, 전환 스위치(14)에 의해 시료대(13)에 제 1 고주파 전원(15)으로부터 고주파 전력을 인가하면 반응실(11)에서 발생한 반응 가스로 된 플라즈마가 시료대(13)에 효과적으로 도입되므로 층간 절연막의 형성속도를 2~5배 정도로 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

제 1의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 종래의 유기 SOG 막과 비교하여 비유전율의 값이 동등함에도 불구하고 층간 절연막중에 포함되는 Si CH_3 의 비율이 크게 저감하기 때문에, 상기 층간 절연막을 산소 플라즈마에 노출하여도 SiOH는 조금밖에 생성되지 않는다. 따라서, 콘택트 홀에 금속재료를 매립하는 공정에 있어서, SiOH가 탈수 축합반응을 일으켜 H_2O 를 생성하고, 콘택트에 있어서의 도통불량을 발생시킨다는 문제가 생기지 않는다. 또한, 제1의 층간 절연막의 형성방법은 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 유기 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에, 유기 SOG의 막액을 도포하는 공정 및 경화하는 공정을 행할 필요가 없으므로 제작성에도 우수하다.

제 1의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 유기 실리콘 화합물이 페닐트리메톡시실란 또는 디페닐디메톡시실란이라면 일반식: $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ 에 있어서 R^1 이 페닐기인 유기 실리콘 화합물을 확실하게 실현할 수 있고, 유기 실리콘 화합물이 페닐실란 또는 디페닐실란이라면 일반식: $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ 에서 R^1 이 페닐기인 유기 실리콘 화합물을 확실하게 실현할 수 있다.

제 1의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 유기 실리콘 화합물이 비닐트리메톡시실란 또는 디비닐디메톡시실란이라면 일반식 $\text{R}^1_x\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$ 에 있어서 R^1 이 비닐기인 유기 실리콘 화합물을 확실하게 실현할 수 있고, 유기 실리콘 화합물이 비닐실란 또는 디비닐실란이라면 일반식: $\text{R}^1_x\text{SiH}_{4-x}$ 에 있어서 R^1 이 비닐기인 유기 실리콘 화합물을 확실하게 실현할 수 있다.

제 2의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 불화탄소 화합물은 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 이상 가지고 있고, 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉬워 이와 같은 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진한다. 따라서, 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 확실하게 3차원적으로 되므로 가교밀도가 확실하게 커져 글래스 전이점 온도가 높아지므로 내열성이 매우 향상된다.

제 2의 층간 절연막의 형성방법에 있어서, 불화탄소 화합물이 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지면 플라즈마 중합막에 수소가 포함되지 않으므로 층간 절연막의 비유전율이 저감한다. 이 경우, 불화탄소 화합물이 헥사플루오로-1, 3-부타디엔이면 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 이상 갖고 또한 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어진 불화탄소 화합물을 확실하게 실현할 수 있다.

제 3의 층간 절연막의 형성방법에 의하면, 불화탄소 화합물은 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 가지고 있고, 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉽고, 이러한 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진한다. 따라서, 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 확실하게 3차원적으로 되므로 가교밀도가 확실하게 커져 글래스 전이점 온도가 높아지므로 내열성이 매우 향상된다.

제 3의 중간 절연막의 형성방법에 있어서, 불화탄소 화합물이 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지면 플라즈마 중합막에 수소가 포함되지 않기 때문에 비유전율이 저감한다. 이 경우, 불화탄소 화합물이 헥사플루오로-2-부틴이라면 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖고 또한 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어진 불화탄소 화합물을 확실하게 실현할 수 있다.

제 4의 중간 절연막의 형성방법에 의하면, 불화탄소 화합물은 분자중에 다중 고리구조를 가지고 있고, 상기 불화탄소 화합물이 플라즈마에 의해 분해되면 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 생성되기 쉽고, 이러한 라디칼은 3차원적인 중합반응을 촉진한다. 따라서, 플라즈마 중합막을 구성하는 폴리머의 결합이 확실하게 3차원적으로 되기 때문에, 가교밀도가 확실하게 커져 글래스 전이점 온도가 높아지므로 내열성이 매우 향상된다.

제 4의 중간 절연막의 형성방법에 있어서, 불화탄소 화합물이 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지면 플라즈마 중합막에 수소가 포함되지 않기 때문에 비유전율이 저감한다.

제 4의 중간 절연막의 형성방법에 있어서, 불화탄소 화합물이 분자중에 축합 다중 고리구조를 가지고 있으면 미결합 손을 3개 이상 갖는 라디칼이 보다 생성되기 쉬우므로 가교밀도가 더 한층 커져 내열성이 더 한층 향상된다. 이 경우, 불화탄소 화합물이 퍼플루오로데카린, 퍼플루오로폴로렌 또는 퍼플루오로테트라데카하이드로페난스렌이라면 분자중에 축합다중 고리구조를 갖고 또한 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어진 불화탄소 화합물을 확실하게 실현할 수 있다.

제 5의 중간 절연막의 형성방법에 의하면, 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에 유기 SOG의 막액을 도포하는 공정 및 경화하는 공정을 행할 필요없이 제조성에도 우수하다. 또, 원료에 불화탄소 화합물이 포함되어 있으므로 중간 절연막의 비유전율이 저감한다.

제 6의 중간 절연막의 형성방법에 의하면, 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에, 결국 유기 실리콘 화합물 및 불화탄소 화합물을 포함하므로 비유전율이 매우 낮다. 또, 제 2 중간 절연막의 형성방법과 마찬가지로 불화탄소 화합물은 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 이상 갖기 때문에 가교밀도가 높아져 내열성이 우수하다.

제 7의 중간 절연막의 형성방법에 의하면, 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에, 결국 유기 실리콘 화합물 및 불화탄소 화합물을 포함하고 있으므로 비유전율이 매우 낮다. 또, 제 3 중간 절연막의 형성방법과 마찬가지로 불화탄소 화합물은 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖고 있기 때문에 가교밀도가 높아져 내열성이 우수하다.

제 8의 중간 절연막의 형성방법에 의하면, 유기 실리콘 화합물과 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막을 형성하기 때문에, 결국 유기 실리콘 화합물 및 불화탄소 화합물을 포함하므로 비유전율이 매우 낮다. 또, 제 4 중간 절연막의 형성방법과 마찬가지로 불화탄소 화합물은 분자중에 다중 고리구조를 갖기 때문에 가교밀도가 높아져 내열성이 우수하다.

제 6~제 8의 중간 절연막의 형성방법에 있어서, 유기 실리콘 화합물이 일반식: $R^1_xSi(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 화합물 또는 실록산 유도체로 이루어지면 비유전율 및 내열성 외에 제막성도 향상된다.

본 발명의 바람직한 실시예들은 예시의 목적을 위해 개시된 것이며, 당업자라면 첨부된 특허청구범위에 개시된 본 발명의 사상과 범위를 통해 각종 수정, 변경, 대체 및 부가가 가능할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식: $R^1_xSi(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 유기 함유 실리콘 산화막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 실리콘 화합물은 페닐트리에톡시실란 또는 디페닐디에톡시실란인 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 유기 실리콘 화합물은 비닐트리에톡시실란 또는 디비닐디에톡시실란인 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

청구항 4.

일반식: $R^1_xSiH_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 유기 실리콘 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 유기 함유 실리콘 산화막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 유기 실리콘 화합물은 페닐실란 또는 디페닐실란인 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 상기 유기 실리콘 화합물은 비닐실란 또는 디비닐실란인 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

청구항 7.

분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 이상 갖는 불화탄소 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 불소화 비정질 탄소막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

청구항 8.

17 항에 있어서, 상기 불화탄소 화합물은 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 9.

제 8 항에 있어서, 상기 불화탄소 화합물은 헥사플루오로-1, 3-부타디엔인 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 10.

분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖는 불화탄소 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 불소화 비정질 탄소막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 불화탄소 화합물은 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 12.

제 11 항에 있어서, 상기 불화탄소 화합물은 헥사플루오로-2-부틴인 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 13.

분자중에 다중 고리구조를 갖는 불화탄소 화합물을 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시킴으로써 불소화 비정질 탄소막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 14.

제 13 항에 있어서, 상기 불화탄소 화합물은 탄소원자 및 불소원자만으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 15.

제 13 항에 있어서, 상기 불화탄소 화합물은 분자중에 축합 고리구조를 갖는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 16.

제 15 항에 있어서, 상기 불화탄소 화합물은 퍼플루오로데카린, 퍼플루오로프로렌 또는 퍼플루오로데트라데카하이드로페난스렌인 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 17.

일반식: $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 화합물 또는 실록산 유도체로 된 유기 실리콘 화합물과, 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 18.

유기 실리콘 화합물과, 분자중에 탄소원자끼리의 2중 결합을 2개 이상 갖는 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 19.

유기 실리콘 화합물과, 분자중에 탄소원자끼리의 3중 결합을 갖는 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 20.

유기 실리콘 화합물과, 다중 고리구조를 갖는 화합물로 이루어지는 불화탄소 화합물의 혼합가스를 주성분으로 하는 원료를 플라즈마 중합반응시키거나 또는 산화제와 반응시킴으로써 불화탄소 함유 실리콘 산화막으로 된 중간 절연막을 형성하는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

1구항 21.

제 18 항에 있어서, 상기 유기 실리콘 화합물은, 일반식: $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 화합물 또는 실록산 유도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

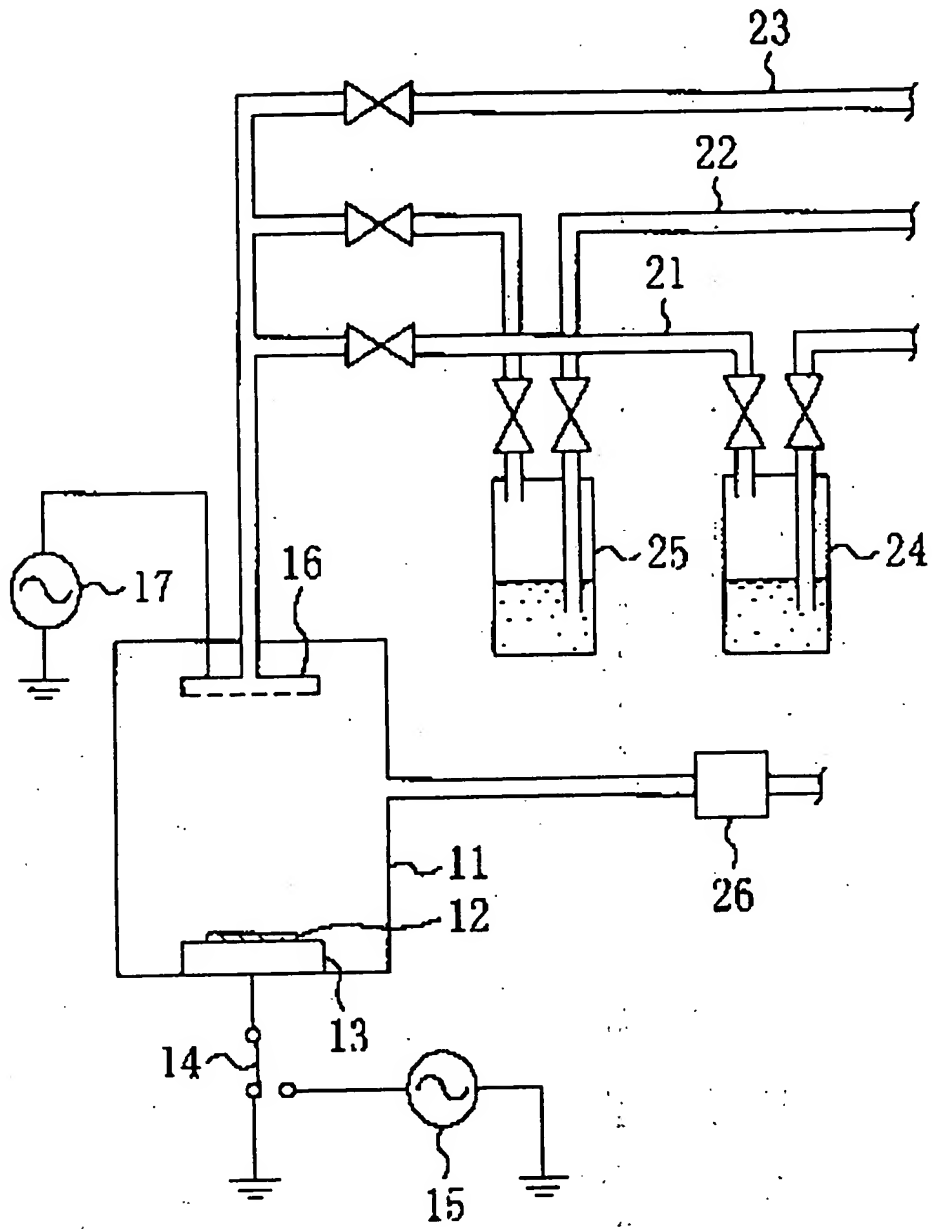
1구항 22.

제 19 항에 있어서, 상기 유기 실리콘 화합물은, 일반식: $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 화합물 또는 실록산 유도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

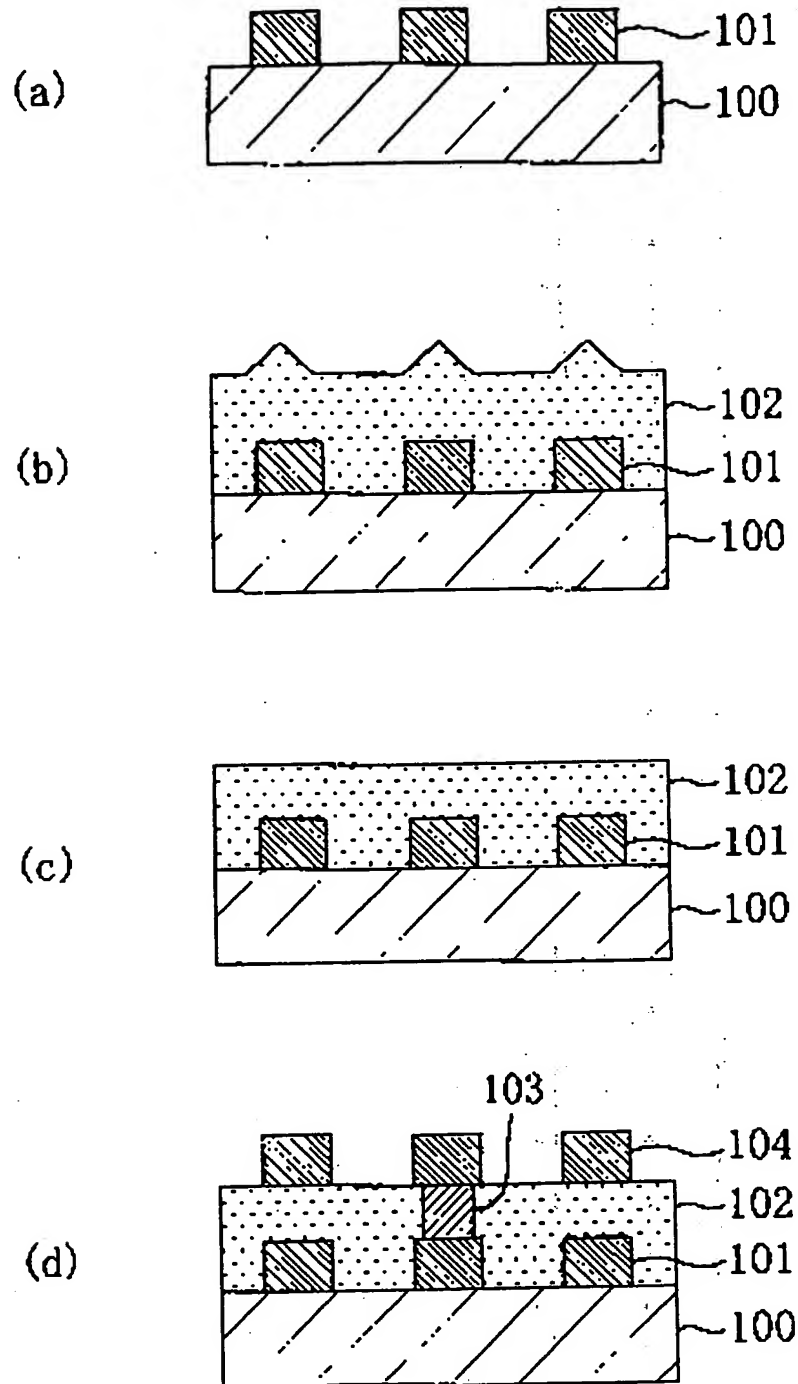
1구항 23.

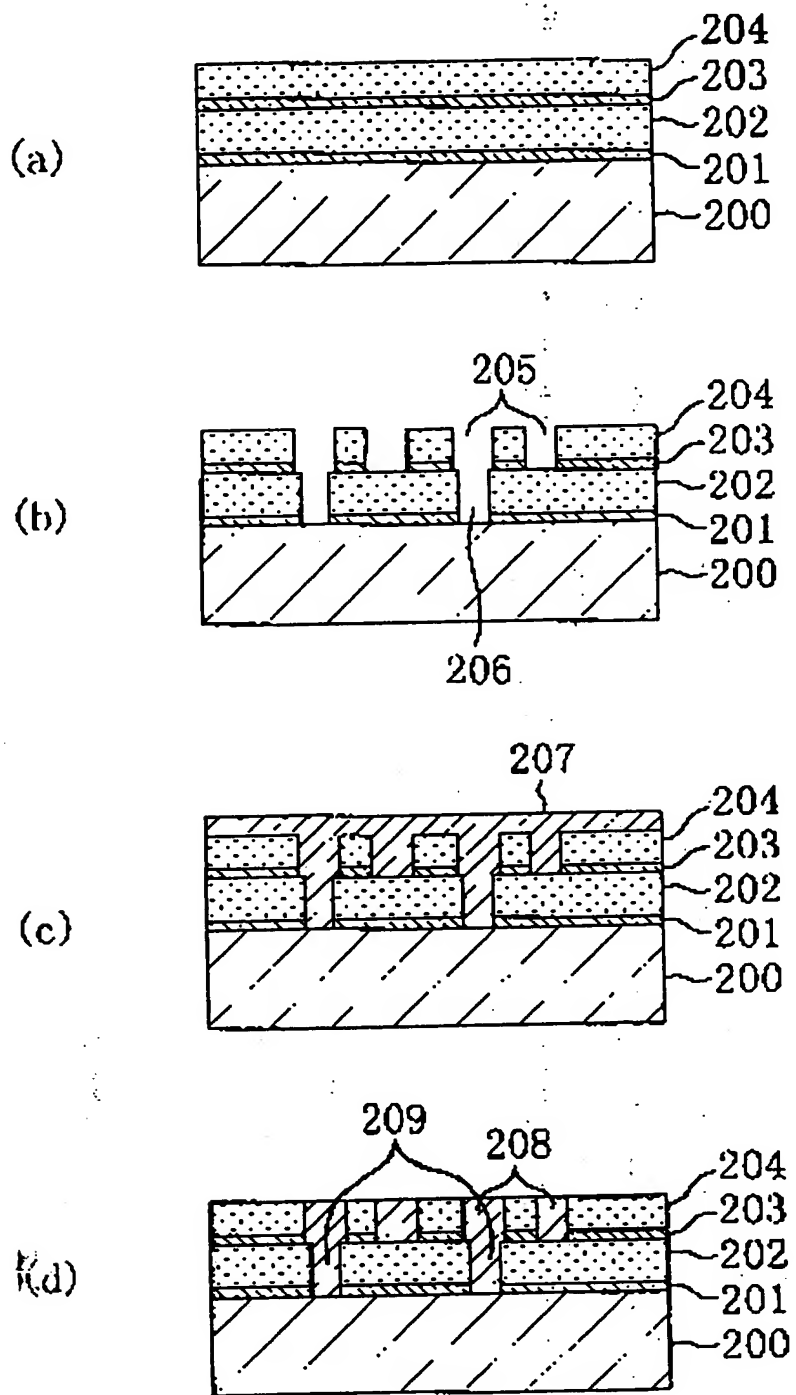
제 20 항에 있어서, 상기 유기 실리콘 화합물은, 일반식: $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ (단, R^1 은 페닐기 또는 비닐기이고, R^2 는 알킬기이며, x 는 1~3의 정수임)로 나타낸 화합물 또는 실록산 유도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 중간 절연막의 형성방법.

도면

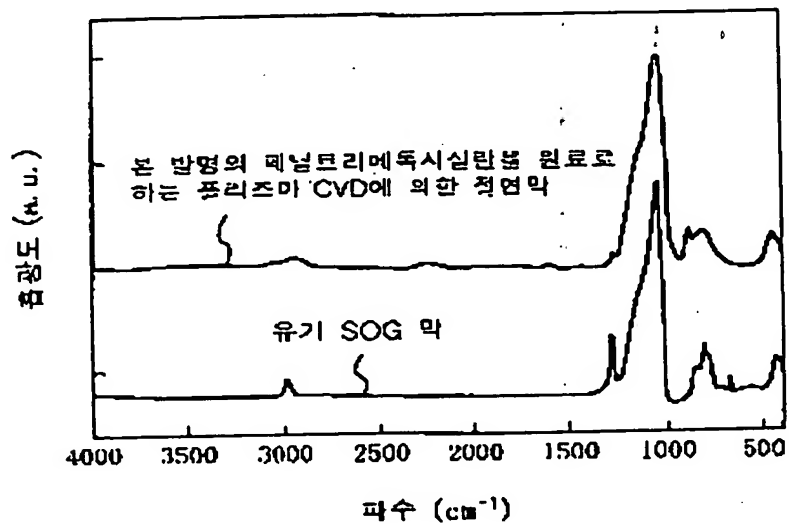


도면 2

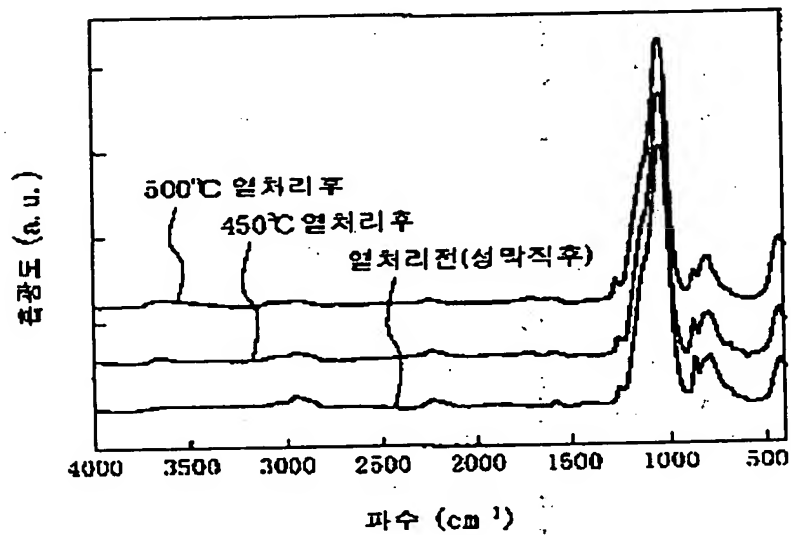


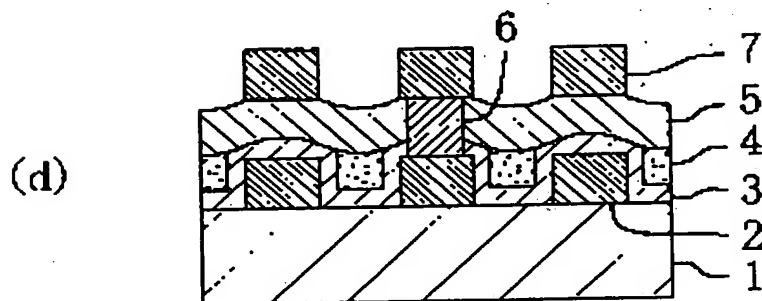
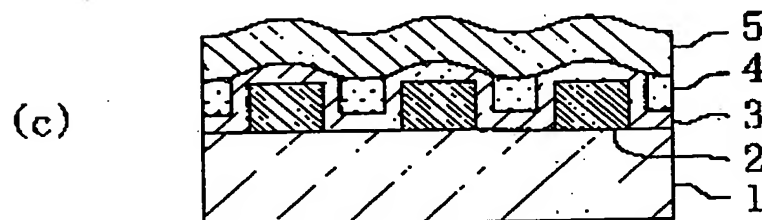
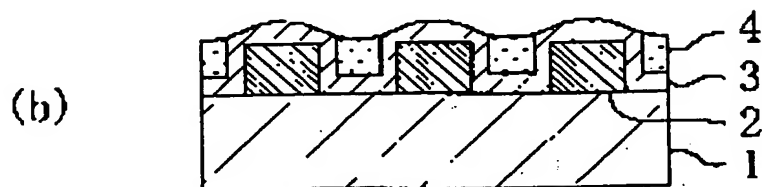
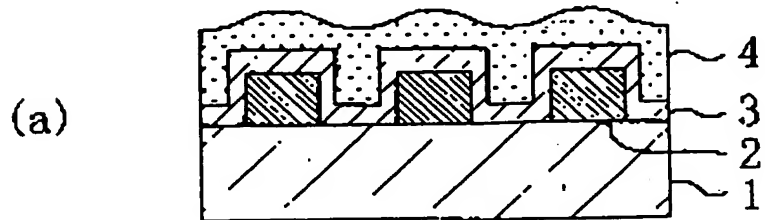


도면 4



도면 5





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.